

© EP0000 / EPO

PN - DE19841515 A 19980409  
 PD - 1998-04-09  
 PR - DE19961041515 19960927  
 OPD - 1998-09-27  
 TI - Method of detecting harmful material  
 AB - The method involves the use of optical absorption. Light of two different wavelengths from a laser (I2) is passed through the specimen. The longer (v3) and/or shorter (v2) wavelength light is absorbed resonator internally in an optical parametric oscillator by the material. The absorption is detected from the decrease in intensity of the shorter wavelength frequency. The measurement of wavelength is performed using the temp. of a non-linear crystal (I1).  
 IN - ULBRICHT MATTHIAS (DE)  
 PA - ELIGHT LASER SYST GMBH (DE)  
 ICO - S01N21/39B.  
 EC - G01N21/39 ; G01J3/42 ; G01J3/427  
 IC - G01N21/31 ; G01J3/42

© WPI / DERWENT

TI - Method of detecting harmful material - involves passing light of two wavelengths through specimen: longer and/or shorter wavelength light is absorbed resonator internally in optical parametric oscillator; intensity decrease is detected  
 PR - DE19961041515 19960927  
 PN - DE19841515 A 1 19980409 DW199820 G01N21/31 004pp  
 PA - (ELIG-N) ELIGHT LASER SYSTEMS GMBH  
 IC - G01J3/42 ; G01N21/31  
 IN - ULBRICHT M  
 AB - DE19841515 The method involves the use of optical absorption. Light of two different wavelengths from a laser (I2) is passed through the specimen. The longer (v3) and/or shorter (v2) wavelength light is absorbed resonator internally in an optical parametric oscillator by the material.  
 - The absorption is detected from the decrease in intensity of the shorter wavelength frequency. The measurement of wavelength is performed using the temp. of a non-linear crystal (I1).  
 - USE - Esp. for detecting low conc. of harmful material  
 - ADVANTAGE - Enables real-time detection of several harmful materials with high and reproducible accuracy with equipment which can be manufactured economically and operated simply.  
 - (Dwg. 1/1)  
 OPD - 1998-09-27  
 AN - 1998-218249 [20]

Best Available Copy



① BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

② Offenlegungsschrift  
③ DE 196 41 515 A 1

④ Int. Cl.<sup>8</sup>  
G 01 N 21/31  
G 01 J 3/42

⑤ Aktenzeichen: 196 41 515.2  
⑥ Anmeldetag: 27. 9. 96  
⑦ Offenlegungstag: 9. 4. 98

DE 196 41 515 A 1

⑧ Anmelder:  
Elight Laser Systems GmbH, 14513 Teltow, DE

⑨ Vertreter:  
Patentanwältin Gulde Hengelhaupt Ziebig, 10788  
Berlin

⑩ Erfinder:  
Ulbricht, Matthias, 14169 Berlin, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑪ Verfahren und Vorrichtung zur Detektion von Schadstoffen

DE 196 41 515 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur on-line-Detektion von bestimmten Schadstoffen, insbesondere von Luftschadstoffen wie Kohlenwasserstoffen, FCKW's, etc. Diese Meßaufgabe wird in der Praxis dadurch erschwert, daß meist mehrere dieser Schadstoffe sich gleichzeitig in der Luft befinden, sehr niedrige Konzentrationen (einige ppb) detektiert werden müssen und die Geräte für einige Anwendungen sehr kompakt sein müssen (z. B. für Messungen in Räumen).

Einer der attraktivsten Wege, um gleichzeitig verschiedene Luftschadstoffe sehr empfindlich nachzuweisen, sind Techniken, die auf der optischen Absorptionsspektroskopie mit langen optischen Wegen basieren, wie z. B. DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy), FTIR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) und TDLAS (Tunable Diode Laser Spectroscopy). Die oben erwähnten Schadstoffe verfügen jedoch nur über sehr kleine Absorptionsquerschnitte im Infrarotbereich, so daß selbst mit Geräten mit den längsten Absorptionswegen (ca. 1 km) nur unbefriedigende Nachweisgrenzen (wenige ppm) erreicht werden können. Um die Empfindlichkeit durch sehr lange optische Absorptionswege zu verbessern, wurden zur Detektion von Methan und Wasserdampf Techniken basierend auf laserresonatorinterner Absorption erfolgreich eingesetzt. Diese Methoden beschränken sich jedoch auf wenige Gase aufgrund der nicht verfügbaren abstimmbaren Lasern im Infrarotbereich.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, welche eine on-line-Detektion von verschiedenen Schadstoffen mit hoher und reproduzierbarer Nachweisgenauigkeit und eine preiswerte Herstellung und einfache Bedienung der Gerätetechnik erlauben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Merkmale in den Ansprüchen 1 und 6 in Verbindung mit den Merkmalen im Oberbegriff. Zweckmäßige Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen enthalten.

Die Erfindung basiert auf einem optisch nichtlinearen Kristall in einer optisch parametrischen Oszillatorkonfiguration (OPO), in der beispielsweise die Schadgase mit Hilfe der resonatorinternen Absorption nachgewiesen werden. Der Vorteil der Verwendung eines OPO's ist, daß dieser mit einem Laser der optischen Frequenz  $u_1$  angeregt wird und auf zwei optischen Frequenzen  $u_2$  und  $u_3$  oszilliert.

Dabei gilt:

$$u_1 = u_2 + u_3 \text{ sowie } k_1 = k_2 + k_3.$$

Neben der Detektion von Schadstoffen in Gasen ist mit der vorliegenden Erfindung auch eine Detektion von bestimmten Stoffen in Flüssigkeiten und Festkörpern möglich.

Die Erfindung soll nachstehend anhand eines Ausführungsbeispiels zur Detektion von Schadstoffen in der Luft näher beschrieben werden. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung der Anordnung eines optisch nichtlinearen Kristalls in einer optisch parametrischen Oszillatorkonfiguration.

Die kürzerwellige Frequenz  $u_2$  und die längerwellige Frequenz  $u_3$  werden dabei simultan erzeugt. In der hier gezeigten Konfiguration (Fig. 1) befindet sich der nichtlineare Kristall 11 in einem optischen Resonator, der

durch die Spiegel 13, 14 gebildet wird. Der Kristall 11 wird von einem cw-Laser oder einem Langpuls-Laser 12 optisch gepumpt. Die Beschichtungen der Spiegel 13, 14 sowie die Antireflexionsbeschichtung des Kristalls 11 sind so gewählt, daß der Resonator für  $u_3$  mit sehr hoher Güte Q resonant ist. Der Einkoppelspiegel 13 ist nun so beschichtet, daß er hoch reflektierend für  $u_2$  und  $u_3$ , jedoch transmittierend für  $u_1$  ist. Der Auskoppelspiegel 14 ist hochreflektierend für  $u_3$  und möglichst auch für  $u_1$  sowie teilweise reflektierend für  $u_2$ . Ist der Auskoppelspiegel 14 hochreflektierend für  $u_1$ , so muß ein optischer Isolator 15 eingesetzt werden. Die Frequenz  $u_3$  ist so gewählt, daß sie mit einem Absorptionsband des zu detektierenden Schadstoffs korrespondiert. Befindet sich nun der Schadstoff in dem Absorptionsraum, im vorliegenden Ausführungsbeispiel einer Absorptionszelle 17, so wird das Licht der Frequenz  $u_3$  absorbiert. Dadurch kann auch das Licht der Frequenz  $u_2$  nicht mehr verstärkt werden. Das Wirkprinzip beinhaltet die Detektion des Schadstoffs aufgrund der Intensitätsabnahme des Lichtes der Frequenz  $u_2$ , die durch die Absorption des Lichtes der Frequenz  $u_3$  verursacht wird. Neben der hohen Nachweisempfindlichkeit aufgrund des langen Absorptionsweges (aufgrund der hohen Güte des Resonators) liegt ein Vorteil dieses Wirkprinzips darin, daß für den Nachweis ein Detektor 16 für die kürzerwellige Frequenz  $u_2$  verwendet werden kann. Dies führt zu einem einfacheren Aufbau mit höherer Nachweisgrenze und größerer Zuverlässigkeit. Der Detektor 16 beinhaltet ebenfalls ein Spektralfilter zur Unterdrückung der verbleibenden Strahlung der Frequenzen  $u_1$  und  $u_3$ . Durch Variation der Temperatur des nichtlinearen Kristalls 11 können die Frequenzen  $u_2$  und  $u_3$  variiert werden, um ein vollständiges Absorptionsspektrum aufzunehmen.

Anstelle der Verwendung einer Absorptionszelle kann auch ein quasi offenes System verwendet werden, wo der Absorptionsraum den Resonator vollständig umschließt bzw. die Schadstoffe den Absorptionsraum durchströmen.

Eine interessante Alternative zur Wellenlängeneinstimmung über die Temperatur des nichtlinearen Kristalls ist die Variation der Anregungsfrequenz  $u_1$ . Derartige Konfigurationen wurden für kurze Pulse (im Bereich einiger Nanosekunden) bereits erfolgreich eingesetzt, jedoch nicht für lange Pulse oder kontinuierlichen Betrieb. Auch wurde eine solche Anordnung noch nicht zur resonatorinternen Detektion von Schadstoffen eingesetzt. Die komplementäre Strahlung der optischen Frequenz  $u_2$  wird dann mit dem Fotodetektor 16 in Abhängigkeit von der Frequenz  $u_1$  detektiert.

Es muß beachtet werden, daß bei doppelt resonanter Auslegung des Resonators (d. h. hohe Reflektivität des Auskoppelspiegels 14 für  $u_2$ ) auch die Absorption des Lichtes der Wellenlänge  $u_2$  detektiert wird. Wird der Resonator nur für  $u_3$  mit hoher Güte ausgelegt (d. h. niedrige Reflektivität des Auskoppelspiegels 14 für  $u_2$ ) so verringert sich die Absorption des Lichtes mit der Frequenz  $u_3$  deutlich aufgrund des wesentlich kleineren optischen Weges der Strahlung. Die technische Realisierung wird durch neue leistungsfähige Laserdioden mit guter Strahlenqualität (wie z. B. MOPA) sowie die diodengepumpten Lasersysteme einfach, zuverlässig, kompakt und wartungsfreundlich.

Ein typisches Beispiel einer technischen Realisierung ist ein OPO mit einem KTA-Kristall in nichtkritischer Phasenanpassung gepumpt mit einem diodengepumpten Nd:YAG-Laser mit einer Frequenz  $u_1$  von

283 · 10<sup>14</sup> Hz. Die oszillierende Strahlung hätte eine Frequenz  $\omega_3$  von ca. 9,9 · 10<sup>13</sup> Hz. In diesem Bereich liegt die Anregung der CH-Dehnungsschwingung vieler Kohlenwasserstoffe. Die korrespondierende Frequenz  $\omega_2$  liegt dann bei 1,92 · 10<sup>14</sup> Hz und kann einfach mit InGaAs-Photodioden detektiert werden. Eine Feinabstimmung der Wellenlänge erfolgt über die Temperatur des Kristalls 11, hiermit ist die Detektion der differentiellen resonatorinternen Absorption und damit die Bestimmung der Konzentration des betrachteten Kohlenwasserstoffs möglich.

Ein weiteres typisches Beispiel ist die Verwendung einer abstimmbaren Laserdioden (z. B. MOPA's), eines diodengepumpten vibronischen Lasers (wie z. B. Cr:LiSAF) oder eines Ti:Saphirlaser gepumpt mit einem diodengepumpten Nd:YAG-Laser als Anregungslaser. Die Meßwellenlänge wird hier durch die Abstimmung der Pumpwellenlänge selektiert.

Die Erfindung ist nicht auf das hier beschriebene Ausführungsbeispiel beschränkt. Vielmehr ist es möglich, durch Kombination und Variation der beschriebenen Mittel und Merkmale weitere Ausführungsvarianten zu realisieren, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Detektion von Stoffen, insbesondere Schadstoffen mit geringer Konzentration in Proben unter Nutzung der optischen Absorption, dadurch gekennzeichnet, daß Strahlung mit mindestens zwei unterschiedlichen Wellenlängen die Probe durchdringt derart, daß die längerwellige Frequenz  $\omega_3$  und/oder die kürzerwellige Frequenz  $\omega_2$  in einem optisch parametrischen Oszillator (OPO) durch den Stoff resonatorintern absorbiert wird und die Detektion dieser Absorption durch die Intensitätsabnahme der kürzerwelligen Frequenz  $\omega_2$  erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wellenlängenbestimmung über die Temperatur des nichtlinearen Kristalls erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wellenlängenabstimmung durch Variation der optischen Anregungsfrequenz  $\omega_1$  erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Probe gasförmig, flüssig oder fest ist.
5. Vorrichtung zur Detektion von Stoffen, insbesondere Schadstoffen mit geringer Konzentration in Proben unter Nutzung der optischen Absorption, dadurch gekennzeichnet, daß die zu untersuchende Probe in einen Absorptionsraum eingebracht wird, welcher sich zumindest teilweise gemeinsam mit einem von einem Laser (12) gepumpten nichtlinearen Kristall (11) in einem durch die Spiegel (13) und (14) gebildeten Resonator befindet, wobei der Einkoppelspiegel (13) für die optischen Frequenzen  $\omega_2$  und  $\omega_3$  hochreflektierend und die optische Pumpfrequenz  $\omega_1$  transmittierend und der Auskoppelspiegel (14) hochreflektierend für die längerwellige Frequenz  $\omega_3$  und teilreflektierend für die kürzerwellige Frequenz  $\omega_2$  ausgebildet ist und hinter dem Auskoppelspiegel (14) ein Detektor (16) zur Erfassung der Strahlung der kürzerwelligen Frequenz  $\omega_2$  angeordnet ist.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,

daß der Absorptionsraum eine Absorptionselemente (17) ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Absorptionsraum den Resonator vollständig oder teilweise umschließt.

9. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Auskoppelspiegel (14) zusätzlich für die optische Anregungsfrequenz  $\omega_1$  hochreflektierend ausgebildet ist.

10. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Auskoppelspiegel (14) zusätzlich für die optische Anregungsfrequenz  $\omega_1$  hochreflektierend ausgebildet ist und zwischen dem Laser (12) und dem Einkoppelspiegel (13) ein optischer Isolator (15) angeordnet ist.

11. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Einkoppelspiegel (13) oder der Auskoppelspiegel (14) direkt auf den nichtlinearen Kristall (11) aufgebracht ist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Detektor (16) Spektralfilter zur Unterdrückung der verbleibenden Strahlung der Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_3$  aufweist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

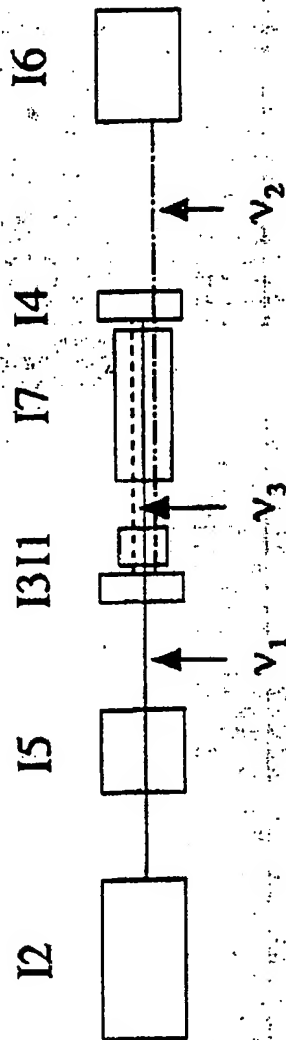


Fig. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**